

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-291626

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C01G 3/00  
 C01G 1/00  
 C30B 23/00  
 H01B 12/06  
 H01B 13/00  
 H01L 21/203  
 H01L 39/24

(21)Application number : 06-268776

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
 TOKYO ELECTRIC POWER CO  
 INC:THE

(22)Date of filing : 01.11.1994

(72)Inventor : YOSHIDA NORIYUKI  
 FUJINO KOZO  
 HAYASHI NORIKATA  
 OKUDA SHIGERU  
 HARA CHIKUSHI  
 ISHII HIDEO

(30)Priority

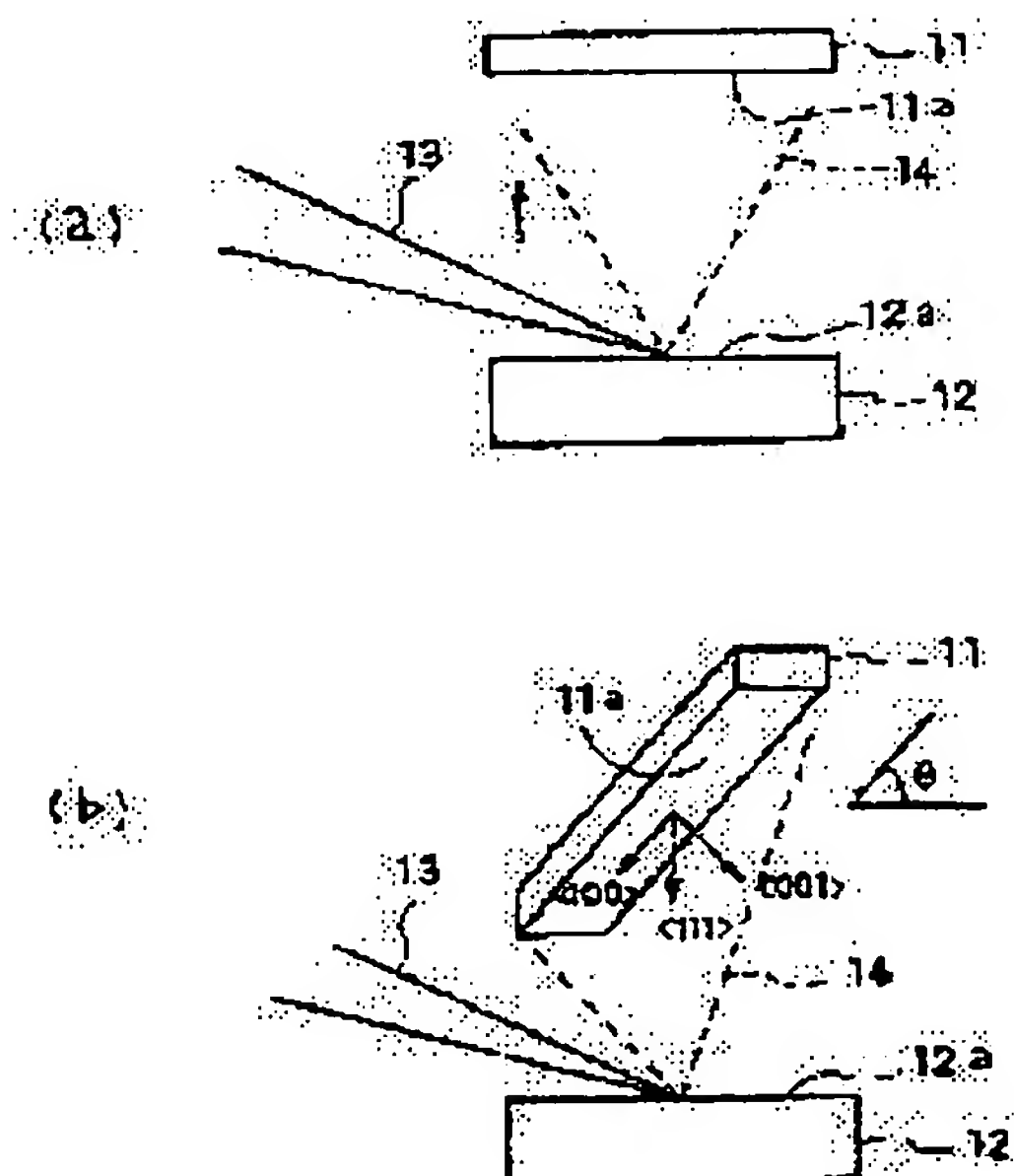
Priority number : 06 28022 Priority date : 25.02.1994 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR FORMING SINGLE CRYSTAL THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject method so designed that a thin film with a specific crystal azimuth oriented intensely is formed by vacuum deposition on a polycrystalline or amorphous base material according to laser deposition technique using a simpler device and through a more streamlined process.

CONSTITUTION: This thin film is formed by laser ablation technique designed to irradiate a target 12 with laser beams 13 to make a vacuum deposition of the material scattered from the target 12 onto a base material 11. For this purpose, the following condition is provided: a thin film can be formed so that a specific crystal azimuth orients nearly perpendicularly to the base material 11 in the arrangement of the target 12 and the base material 11 so as to be virtually parallel with each other as shown in the figure (a). Under this condition, the thin film is vacuum-deposited on the base material, 11 tilted at a specified angle  $\theta$  relative to the target 12 as shown in the figure (b). Under this specific film-forming condition, the objective thin film with a specific crystal axis oriented intensely on a plane nearly parallel with the surface of the base material can be vacuum-deposited by tilting the base material.



BEST AVAILABLE COPY

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-291626

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 3/00	Z A A			
1/00		S		
C 3 0 B 23/00	Z A A			
H 0 1 B 12/06	Z A A			
13/00	5 6 5 D			

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-268776

(22) 出願日 平成6年(1994)11月1日

(31) 優先権主張番号 特願平6-28022

(32) 優先日 平6(1994)2月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72) 発明者 殿田 典之

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

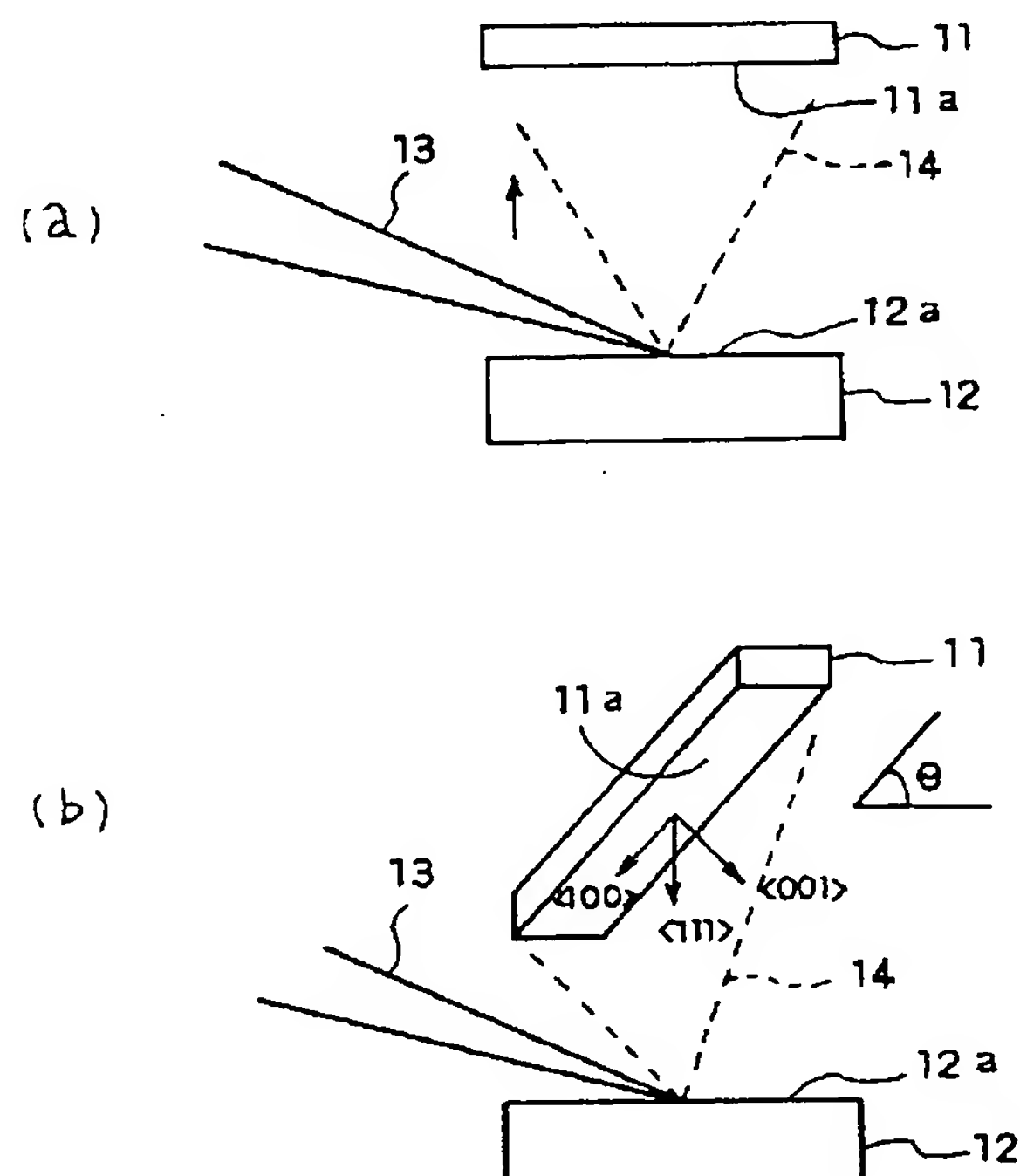
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶性薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 より簡単な装置においてより簡便なプロセスにより、レーザ蒸着法に従って多結晶またはアモルファスの基材上に特定の結晶方位が強く配向する薄膜を蒸着させる。

【構成】 ターゲット12にレーザ光13を照射することにより、ターゲット12から飛散された物質を基材11上に蒸着させるレーザアブレーション法に従って薄膜を形成する。薄膜形成のために、(a)に示すようなターゲット12と基材11とがほぼ平行である配置において特定の結晶方位が基材11に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる条件を用意する。この条件下において、(b)に示すように、ターゲット12に対して所定の角度 $\theta$ に傾けられた基材11上に膜を蒸着させる。この特定の成膜条件下において、基材を傾けることにより、基材面とほぼ平行な面内に特定の結晶軸が強く配向する膜を蒸着させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ターゲットにレーザ光を照射することにより、前記ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザアブレーション法に従い、前記レーザ光が照射されるターゲット面と前記基材面とがほぼ平行である配置において第 1 の特定の結晶方位が前記基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる成膜条件を準備する工程と、

前記基材面を前記ターゲット面に対して所定の角度に傾ける工程と、

前記傾けられた基材面上に、前記成膜条件下において膜を蒸着する工程とを備え、

前記基材面は、多結晶またはアモルファスの材料からなり、かつ前記所定の角度に前記基材面を傾けることにより、蒸着する前記膜において前記ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に前記第 1 の特定の結晶方位が配向する傾向と、前記基材面に対してほぼ垂直な方向に第 2 の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、前記基材面上に単結晶性の膜を形成することを特徴とする、単結晶性薄膜の形成方法。

【請求項 2】 前記蒸着される膜において前記基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記膜を蒸着する工程が、前記ターゲットと前記傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において、前記ターゲット面にほぼ垂直な方向に電場をかけることにより荷電粒子を加速させながら膜を蒸着する工程を備えることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記膜を蒸着する工程が、前記ターゲットと前記傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において前記ターゲット面にほぼ平行にメッシュ状の平面電極を設け、前記電極に電圧を印加しながら膜を蒸着する工程を備えることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】 前記メッシュ状の電極が対向する 1 対の電極であり、それぞれの電極に異なる電圧を印加することを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 前記メッシュ状の電極が 1 枚の電極であり、これに電圧を印加することを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】 前記所定の角度が、前記第 1 の結晶方位と前記第 2 の結晶方位とのなす角度  $\pm 20^\circ$  の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】 前記基材が金属テープからなり、かつ前記蒸着する膜が、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウムおよび酸化マグネシウムからなる群から選択される化合物からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】 前記蒸着する膜が、イットリウム系酸化物超電導体からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 111 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $40^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】 前記第 1 の結晶方位がイットリウム系酸化物超電導体の  $\langle 103 \rangle$  または  $\langle 013 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位としてイットリウム系酸化物超電導体の  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 100 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $45^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 111 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 110 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 010 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 100 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 110 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】 ターゲットにレーザ光を照射することにより、前記ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザアブレーション法に従い、前記レーザ光が照射されるターゲット面と前記基材面とがほぼ平行である配置において第 1 の特定の結晶方位が前記基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる成膜条件を準備する工程と、

前記基材面を前記ターゲット面に対して所定の角度に傾ける工程と、

前記傾けられた基材面上に、前記成膜条件下において第 1 の膜を蒸着する工程と、

前記第 1 の膜上に、酸化物超電導体からなる第 2 の膜を堆積する工程とを備え、

前記基材面が多結晶またはアモルファスの材料からなり、

前記所定の角度に前記基材面を傾けることにより、蒸着



する前記膜において前記ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に前記第 1 の特定の結晶方位が配向する傾向と、前記基材面に対してほぼ垂直な方向に第 2 の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、前記基材面上に単結晶性の第 1 の膜を形成し、かつ前記第 1 の膜の結晶構造に従って、前記第 2 の膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする、単結晶性薄膜の形成方法。

【請求項 1 6】 前記第 1 の膜において前記基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができることを特徴とする、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】 前記膜を蒸着する工程が、前記ターゲットと前記傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において、前記ターゲット面にほぼ垂直な方向に電場をかけることにより荷電粒子を加速させながら膜を蒸着する工程を備えることを特徴とする、請求項 1 5 または 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】 前記膜を蒸着する工程が、前記ターゲットと前記傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において、前記ターゲット面にほぼ平行にメッシュ状の平面電極を設け、前記電極に電圧を印加しながら膜を蒸着する工程を備えることを特徴とする、請求項 1 5 または 1 6 記載の方法。

【請求項 1 9】 前記メッシュ状の電極が対向する 1 対の電極であり、それぞれの電極に異なる電圧を印加することを特徴とする、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】 前記メッシュ状の電極が、1 枚の電極であり、これに電圧を印加することを特徴とする、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 1】 前記第 1 の膜が、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウムおよび酸化マグネシウムからなる群から選択される化合物からなることを特徴とする、請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 2】 前記第 2 の膜が、イットリウム系酸化物超電導体からなることを特徴とする、請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 3】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 111 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $40^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を前記第 1 の膜として蒸着することを特徴とする、請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 110 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 010 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を前記第 1 の膜として蒸着することを特徴とする、請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多結晶またはアモルファスの材料上に、高い単結晶性を有する材料を堆積するための方法に関し、特に金属テープ等の材料上に、単結晶性の酸化物薄膜を形成するための方法に関する。本明細書において、「単結晶性」という用語は、特定の方位を有する結晶が優勢である状態を意味し、特定の方位のみからなる単結晶だけでなく、方位の異なる結晶が混在する状態において特定の方位を有する結晶が優勢である結晶性固体も意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】従来、特定の材料からなる基板上に、別種の材料からなる単結晶の薄膜を形成したい場合、形成すべき薄膜材料に近い格子定数を有する単結晶基板が一般に用いられる。そして、単結晶基板上に、真空蒸着、CVD、レーザ蒸着等によって単結晶の薄膜が成長される。これはヘテロエピタキシャル成長法としてよく知られた技術である。

【0003】酸化物超電導体の薄膜を形成するための技術分野でも、酸化物超電導体、特にイットリウム系セラミックス超電導体を単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長させる技術が知られている。この技術において、レーザ蒸着法が特に注目され、勢力的に研究されている。たとえば、レーザアブレーション法を用いて MgO 単結晶上に、良好な結晶配向性を示すイットリウム系酸化物超電導体をエピタキシャル成長させることができる。

【0004】一方、所望の大きさ、形および長さを有する単結晶性薄膜を形成するには、入手しやすい多結晶の基板を用いる必要がある。たとえば、単結晶性薄膜で長い電路を形成するため、長いテープ状の単結晶基板を準備することはほとんど不可能なためである。しかしながら、多結晶基材上に特定の結晶方位が強く配向する膜を形成することは困難である。

【0005】近年、フレキシブルな長尺のテープ基材上に、酸化物超電導体を形成させて超電導線を製造する試みが行なわれてきている。線材のための基材には、金属が一般に用いられ、これは通常多結晶性である。このような基材上に、レーザ蒸着法や反応性蒸着法等によって酸化物薄膜を形成する場合、薄膜はランダムな方位を有する多結晶かアモルファスであることが多い。また、たとえ薄膜が自然配向を有する場合でも、薄膜の結晶は基材表面に垂直な方向に特定の結晶軸を配向させる一方、基材表面と平行な方向に軸を配向させることはほとんどない。また、MgO、SrTiO<sub>3</sub>、または ZrO<sub>2</sub> 等の多結晶基板上に酸化物超電導体膜を形成する場合も、結晶面の配向が揃っていない膜が形成される。超電導電流は、結晶粒界によって阻止されるため、従来の技術により多結晶上に形成される薄膜は、十分な超電導特性を発揮することができない。

【0006】このような課題を克服するため、最近、レーザー蒸着法とイオンビーム照射とを組合わせた方法が報告された（第49回 1993年度春季低温工学・超電導学会 予稿集p134参照）。この方法では、図7に示すようなイオンビーム照射を伴うレーザー蒸着装置において、ハステロイC276テープ71上にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）中間層を形成している。この方法では、YSZターゲット72にレーザービーム73を照射して蒸着を行なっている間、所定の方向から $K^+$ のイオンビーム74を照射することによって、強制的に成長結晶に対して秩序を持たせようとしている。この文献は、同方法によって基板に平行な面内で結晶軸が秩序を持っているYSZ層が形成されたことを報告している。

【0007】しかしながら、この方法は、イオンビームガンが必要とするため、装置は複雑になり、蒸着のためのプロセスが煩雑になる。また、この方法に従って装置を長時間連続して安定に運転することは困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多結晶またはアモルファスの基材面上に特定の結晶方位が強く配向する膜を蒸着できる新規な方法を提供することにある。

【0009】本発明のさらなる目的は、より簡単な装置においてより簡便なプロセスにより、多結晶またはアモルファスの基材面上に特定の結晶方位が強く配向する薄膜を蒸着することにある。

【0010】本発明のさらなる目的は、より簡単な装置においてより簡便なプロセスにより、多結晶またはアモルファスの基材上に特定の結晶方位が強く配向する中間層および超電導層を堆積できる方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、ターゲットにレーザー光を照射することにより、ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザーアブレーション法に従って薄膜を形成する。基材面は、多結晶またはアモルファスの材料からなる。本発明では、薄膜形成のために、特定の成膜条件を用意する。この特定の成膜条件とは、レーザー光が照射されるターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、第1の特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができるものである。本発明は、この特定の成膜条件下において、ターゲット面に対して所定の角度に傾けられた基材面上に、膜を蒸着する。所定の角度に基材面を傾けることにより、蒸着する膜においてターゲット面に対してほぼ垂直な方向に上記第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面に対してほぼ垂直な方向に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、基材面上に単結晶性の膜を形成する。これらの傾向によれば、基材面と

ほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができる。

【0012】本発明者は、上述した特定の成膜条件を用いれば、基材面をターゲット面に対して所定の角度で傾けるだけで、基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶軸を配向させることが可能であることを見出した。この特定の成膜条件は、レーザーアブレーションに用いられるガス種、ガス圧および基板温度を含む。また、蒸着すべき膜の材質、蒸着すべき膜の結晶軸、蒸着すべき基板の材質等によって、この成膜条件は異なってくる。たとえば、あるガス種、ガス圧、基板温度を用いてある材料の膜を形成できたとしても、別の材料の膜を形成させる場合、別のガス種、ガス圧または基板温度が必要となる。また、あるガス種、ガス圧、基板温度を用いて、特定の結晶方位が配向するある材料の膜を蒸着させたとしても、同一の材料で別の結晶方位を配向させるためには、異なるガス圧または基板温度が必要となる。しかしながら、共通していえることは、レーザーアブレーション法において、ターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる条件を用いれば、基材面をターゲット面に対して所定の角度傾けるだけで、上述した第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面にほぼ垂直に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、単結晶性の膜を形成できることである。そして、基材面と平行な面内にも、特定の結晶軸を配向させることができる。基材面の傾角は、たとえば、第1の結晶方位と第2の結晶方位とのなす角度 $\pm 20^\circ$ の範囲とすることができる。

【0013】また、本発明は、多結晶またはアモルファスの基材面上に、中間層および酸化物超電導層をレーザーアブレーション法を用いて形成する方法を提供する。この方法においても、レーザー光が照射されるターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、第1の特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる特定の条件を準備する。そして、基材面をターゲット面に対して所定の角度に傾け、傾けられた基材面上にこの特定の条件下において第1の膜を蒸着する。ついで、第1の膜上に、酸化物超電導体からなる第2の膜を堆積する。上述したように、所定の角度に基材面を傾けることにより、ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面に対してほぼ垂直な方向に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、基材面上に単結晶性の第1の膜を形成する。また、これらの傾向により、第1の膜において、基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができる。この第1の膜の結晶構造に従って、第2の膜はエピタキシャル成長される。このプロセスは、酸化物超電導線材や酸化物超電導素子の製造に適用することができる。



【0014】また、基材と酸化物超電導体が反応しない条件または反応防止層を形成した基材を用いれば、本発明をイットリウム系酸化物超電導膜自体の形成に適用することができる。この場合、たとえば、多結晶基材面にアモルファス状のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を反応防止層として形成したものを基材として用いる。そして、基材面がターゲット面とほぼ平行な配置において、第1の特定の結晶方位として〈103〉または〈013〉が基材面にほぼ垂直に配向するイットリウム系酸化物超電導膜を形成できる条件を準備する。次いで、基材面を所定の角度に傾けて前記条件によりイットリウム系酸化物超電導体を形成すると、第2の特定の結晶方位として〈001〉軸が基材面に垂直に配向するようになり、この傾向に従って〈100〉または〈010〉が基材面とほぼ平行に配向するようになる。

【0015】また、本発明に従って膜を蒸着するに際し、ターゲットと傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において、ターゲット面にほぼ垂直な方向に電場をかけることにより荷電粒子を加速させながら膜を蒸着することができる。より具体的には、膜を蒸着する際、ターゲットと傾けられた基材との間の物質が飛散する空間において、ターゲット面にほぼ平行にメッシュ状の平面電極を設け、上記電極に電圧を印加しながら膜を蒸着することができる。メッシュ状の平面電極は、導電性の電極材料が網目組織を有するよう構成された平面電極である。メッシュ状の電極は対向する1対の電極、たとえば2枚の電極であってもよいし、1枚の電極であってもよい。1対のメッシュ電極を用いる場合、それぞれの電極に異なる電圧を印加することができる。メッシュ電極に電圧を印加することにより、レーザアブレーションにおいてターゲットから飛散する荷電粒子は電界の方向に加速され、メッシュ電極の網目を通して基材に至る。メッシュ電極を用いた電界の印加により、基材上に蒸着される膜の結晶配向性はさらに向上する。

【0016】

【作用】図1（a）は、最も一般的に用いられるレーザアブレーション法を示している。この場合、基板11は、ターゲット12と平行に配置される。ターゲット12にレーザ光13を照射することにより、レーザ光13の入射角度にかかわらず、ターゲット面12aにほぼ垂直な方向に図に示すようなプラズマ14（ブルームと呼ばれる）が発生する。したがって、プラズマ中の粒子は、基板にほぼ垂直に入射し蒸着される。

【0017】この配置において、一般に、基板の温度、用いられる雰囲気ガスの種類およびガス圧、ならびに成膜速度等により、基板に対して垂直な方向に配向する結晶軸は異なってくる。しかし、ある特定の条件を選択すると、ある結晶軸が基板に対して垂直に配向するようになる。一方、基板面と平行な方向には、すべての条件が等方的であるので、基板面内の方向に関して蒸着される

結晶の方位はランダムである。

【0018】そこで、図1（a）の配置において、立方晶酸化物の結晶軸が、基板面11aに垂直に配向するような基板温度、ガス圧力等の条件を決定する。次に、この条件下で、図1（b）に示すように基板11を傾斜させてレーザ蒸着を行なう。このとき、たとえば、傾斜角 $\theta$ が $55^\circ$ であれば、〈001〉軸が基板面11aに垂直に配向しようとする。また、この条件下では、粒子の飛んで来る方向、すなわちターゲット面12aにほぼ垂直な方向に、〈111〉軸が配向しようとする。これらの傾向に従って、基板面と平行な面内に、〈100〉軸が秩序を持って強く配向するようになる。その結果、単結晶性膜が得られる。傾角 $55^\circ$ は、〈111〉方位と〈100〉方位または〈001〉方位とがなす角度にほぼ等しい。

【0019】同様の作用は、別の結晶軸が基板面に垂直に配向する条件を用いても成立する。たとえば、図2

（a）に示すように、基板とターゲットが平行な配置において〈100〉軸が基板21に垂直に配向する成膜条件を用いた場合、図2（b）に示すように $55^\circ$ の角度で傾けられた基板21上には、基板面とほぼ平行な面内に〈111〉軸が強く配向する膜が蒸着される。このケースでは、上述のケースと軸の関係が逆転している。

【0020】さらに、図3（a）に示すように、基板31とターゲット32が平行な配置において〈110〉軸が基板面31aに垂直に配向する成膜条件を用いることができる。図3（b）に示すように、角度 $45^\circ$ で傾けられた基板31上にこの成膜条件でレーザ蒸着を行なうとき、〈110〉軸が強く配向しようとする傾向、ならびに〈010〉軸が基板に垂直に配向しようとする傾向によって、〈100〉軸が基板面とほぼ平行な面内に秩序を持って配向するようになる。傾角 $45^\circ$ は、〈100〉軸または〈010〉軸と〈110〉軸とのなす角度である。

【0021】以上示してきたように、2つの結晶方位の間関係に従って定まる角度に基板を傾ければ、特に基板面と平行な方向に、特定の結晶軸を配向させることができる。この配向を促すのは、ブルームの粒子が飛来する方向に特定の結晶軸が配向しようとする傾向と、基材面に垂直な方向に特定の結晶軸が自発的に配向しようとする傾向とであると考えられる。特定の結晶形の膜を蒸着したい場合、特定の結晶形における1つの結晶軸が、ブルーム粒子の飛来する方向（ターゲット面に垂直な方向）に配向するような成膜条件を用い、かつ特定の結晶形におけるもう1つの結晶軸と前出の結晶軸との角度で基板をターゲット面に対して傾けることが望ましい。

【0022】基板の傾角は、上述したように2つの結晶方位のなす角度が望ましい。しかしながら、この角度から多少ずれた角度を用いても、単結晶性の膜を形成することができる。たとえば、〈111〉軸を配向させるこ

とができる成膜条件を用いるとき、 $40 \sim 70^\circ$  の範囲の角度で傾けられた基板面上に、 $\langle 100 \rangle$  軸が配向する立方晶形の膜をレーザ蒸着させることができる。また、 $\langle 100 \rangle$  軸を配向させることができる成膜条件を用いるとき、 $45^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度で傾けられた基板面上に、 $\langle 111 \rangle$  軸が配向する立方晶形の膜を蒸着させることができる。 $\langle 110 \rangle$  軸を配向させることができる成膜条件を用いる場合、 $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度で基板面を傾けることにより、 $\langle 100 \rangle$  軸が配向する立方晶形の膜を得ることができる。一方、 $\langle 100 \rangle$  軸を配向させる成膜条件を用いて、 $\langle 110 \rangle$  軸が配向する立方晶形の膜を形成することもできる。このとき、基板の傾角は  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲とすることができる。

【0023】本発明において、薄膜は、種々の材質、サイズおよび形状を有する基材上に形成することができる。基材は、単一の材料からなるものであってもよいし、複合材料からなるものであってもよい。特定の材料の表面にコーティングを施した基材を用いてもよい。

【0024】基材として、金属テープが好ましく用いられる。好ましい金属として、ハステロイ、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。長尺の金属テープ上に、薄膜を形成したい場合、基材をその長手方向に移動させながらレーザ蒸着を行なうことができる。たとえば、図4に示すように、テープ41の部分をマスク40で覆いながら、テープ41を移動させてテープの部分をブルーム44に連続的にさらしていくことができる。このとき、テープ面41aは、ターゲット42の面に対して所定の角度 $\theta$ で傾けられている。レーザ光43をターゲット42に照射することにより発生する粒子は、移動されるテープ41上に蒸着されていく。このとき、第1のボビンからテープを巻出し、第2のボビンでそれを巻取る間に、レーザ蒸着を行なうこともできる。

【0025】レーザアブレーションのため、エキシマレーザが好ましく用いられる。エキシマレーザとして、KrFエキシマレーザ（波長248nm）およびArFエキシマレーザ（波長193nm）が好ましく用いられる。薄膜の材料であるターゲットには、種々の材料が用いられる。立方晶形を呈することができる酸化物、特に金属酸化物は、本発明においてターゲットとして好ましく用いられる。

【0026】最終的に酸化物超電導体膜を基材上に形成させたい場合、基材の元素と酸化物超電導体とが反応しないよう、超電導体に対して不活性な膜を基材上にコーティングすることが望ましい。このような膜は、たとえば、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、または酸化マグネシウム等から形成することができる。これらの材料からなる膜も、本発明に従って形成できる。この場合、ターゲットをこれらの材料のいずれかで構成する。これらの材料について単結晶性膜が形成されれば、

その上に酸化物超電導体膜をエピタキシャル成長させることができる。

【0027】一方、基材と酸化物超電導体とが反応しないような条件または反応防止層を形成した基材を用いれば、基材上に酸化物超電導体を直接蒸着することもできる。酸化物超電導体として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  等のイットリウム系酸化物超電導体が好ましい。イットリウム系超電導体を本発明に従って蒸着する場合、ターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、 $\langle 103 \rangle$  または  $\langle 013 \rangle$  軸が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる条件を用いることができる。この条件下において、基材面はターゲット面に対して  $30 \sim 70^\circ$ 、好ましくは  $40 \sim 50^\circ$ 、より好ましくは  $45^\circ$  に傾けることができる。基材をこの範囲の角度に傾けることにより、基材面にほぼ平行な面内に、 $\langle 100 \rangle$  軸が強く配向し、かつ基材面に垂直に  $\langle 001 \rangle$  軸が強く配向する超電導体膜を形成することができる。

【0028】また、本発明に従って図5または図6に示すように、ターゲットと基板との間にメッシュ電極を設けることができる。図5では、ターゲット52と基板51の間の空間において、ターゲット面52aと平行な方向に対向する2枚のメッシュ電極55a、55bが配置される。メッシュ電極55aと55bの間には電圧が印加され、ターゲット面52aとほぼ垂直な方向に電場がかけられる。電圧の印加にあたっては、たとえば、基板51に近い側のメッシュ電極55aは、基板51と同電位とし、ターゲット52に近い方の電極55bに電圧を印加する。図6では、ターゲット62と基板61との間の空間において、ターゲット面62aと平行な方向に1枚のメッシュ電極65が配置される。メッシュ電極65と基板61との間に電圧を印加する。これにより、ターゲット面62aにほぼ垂直な方向に電場がかけられる。なお、図5および図6のいずれの場合も、ターゲットおよび基板はともに接地電位とすることが好ましい。

【0029】図に示すようにして電圧を印加することにより、レーザ53または63の照射によって飛散した化学種における荷電粒子（イオン、電子）の加速を行ない、基板に斜めに照射される化学種のエネルギーを調整することができる。図5に示す場合、たとえばターゲットに近い方の電極に電圧を印加し、基板に近い方の電位を基板と同じ接地電位とすれば、2枚の平行な電極間にほぼ均一な電場を生じさせ、印加電圧の正負によってイオンまたは電子を加速させることができる。加速された荷電粒子は、メッシュ電極を貫通して基板上により高いエネルギーで照射される。一方、図6に示す場合、メッシュ電極に電圧を印加することにより、電極と基板の間に電場が形成され、印加電圧の正負によってイオンまたは電位が加速される。加速された荷電粒子は、基板上により高いエネルギーで照射される。

【0030】このように、荷電粒子をより高いエネルギー



で基板に照射することや、あるいは基板に蒸着される化学種のエネルギーを印加電圧によって制御することにより、蒸着される膜の単結晶性はさらに向上すると考えられる。以下の実施例に示すように、電場をかけて蒸着させた膜では、電場がない場合よりもさらに強く特定の方向に結晶軸が配向するようになる。

【0031】なお、この明細書において、ミラー指数の表示は慣例に従っている。ある特定の結晶方位は、 $[hkl]$ で表される。結晶の対称性によっては $[hkl]$ で表される方位と結晶学的に等価な方位がいくつも存在するが、それらを総括して $\langle hkl \rangle$ で表わす。特定の結晶面は $(hkl)$ で表され、それと結晶学的に等価な方位は $\{hkl\}$ によって総括的に表される。

【0032】

【実施例】

実施例1

KrFエキシマレーザ（波長248nm）を用いたレーザアブレーション法により、鏡面研磨されたハステロイテープの薄片上に、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）薄膜を形成した。

【0033】まず、図1（a）に示すように、基板とターゲットを平行に配置した状態で、基板温度および雰囲気ガスとしての酸素のガス圧力を、それぞれ常温～800℃、1～200mTorrの範囲で変えてYSZ膜を堆積した。このとき、レーザのエネルギー密度は1.5～3.3J/cm<sup>2</sup>、レーザの繰返し周波数は1Hz～100Hzに設定された。得られたYSZ膜をX線回折法により調査した結果、700℃の基板温度と100mTorrの酸素ガス圧力を組合わせた条件下で、YSZが\*

傾角(°)	0	20	30	40	55	70	80
基板面に平行な面内における $\langle 100 \rangle$ 軸の配向分布の 半値幅(°)	*	**	±30	±12	±7	±15	**

\* : ランダムな配向

\*\* :  $\langle 100 \rangle$  軸の秩序ある配向は認められなかった

【0037】実施例2

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変えてYSZ膜を堆積した結果、常温と2mTorrの組合わせを用いることによって、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に対して垂直に強く配向することが確認された。この条件で形成された膜をX線極点図法により評価した結果、基板と平行な面内では、結晶方位がランダムであることが明らかとなった。

【0038】テープ小片を種々の角度で傾けて、常温および2mTorrの条件下でYSZ薄膜を形成した。得られた膜を、実施例1と同様にX線回折により分析した結果、傾角として45°～70°の範囲の角度を用いた場合、 $\langle 111 \rangle$ の強い配向を示すピークが観測され

\*  $\langle 111 \rangle$  軸を基板面に対して最も強く配向させることが確認された。また、基板温度として400～800℃、酸素ガス圧力として20～150mTorrの範囲の条件を採用することにより十分強い $\langle 111 \rangle$ 配向が得られた。

【0034】そこで、図1（b）に示すように、テープ小片を55°の角度で傾けて、700℃の温度および100mTorrの条件下で、同様にYSZ薄膜を形成した。得られた膜をX線回折法により評価したところ、

10  $\langle 111 \rangle$  軸の配向を示すピークは観測されず、 $\langle 100 \rangle$  軸の配向を強く示すピークが観測された。この結果、 $\langle 100 \rangle$  軸が基板面と平行な面内において強く配向していることが明らかになった。同じ成膜条件下で、テープ小片の傾角を変えて膜を堆積したところ、X線回折において $\langle 100 \rangle$  軸の配向を示すピークは、55° ± 15° すなわち40～70°の傾角の範囲で観測された。55°は、 $\langle 111 \rangle$  軸と $\langle 100 \rangle$  軸のなす角度にほぼ等しい。

20 【0035】種々の角度で傾けられた基板の上に形成されたYSZ膜を、X線極点図法によりそれぞれ調査した。その結果、基板に平行な面内での $\langle 100 \rangle$  軸の配向の分布（半値幅）は、表1に示すとおりとなった。傾角40～70°の範囲において、基板面と平行な面内で $\langle 100 \rangle$  軸が秩序を持っていることがわかる。この範囲内で、単結晶性のYSZ膜が得られることが明らかとなった。

【0036】

【表1】

た。これは、55° - 10° ～ 55° + 15° の範囲である。55°は、 $\langle 100 \rangle$  軸と $\langle 111 \rangle$  軸のなす角度にほぼ等しい。

40 【0039】得られた膜を実施例1と同様にしてX線極点図法により調査した。その結果を表2に示す。表に示されるとおり、傾角45～70°の範囲において、基板面と平行な面内で $\langle 111 \rangle$  軸がよくそろっていることがわかる。常温および2mTorrの条件下、傾角45～70°の範囲内において、単結晶性のYSZ薄膜が得られることが明らかになった。

【0040】

【表2】

13

14

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈111〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±30	±29	±12	±8	±8	±9	±12	±32

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈111〉軸の秩序ある配向は認められなかった

## 【0041】実施例3

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変えてYSZ膜を堆積した結果、80℃の基板温度および20mTorrの酸素ガス圧力を用いれば、〈110〉軸が基板面に対して垂直に配向することが確認された。そこで、この条件下、基板を種々の角度で傾けてYSZ薄膜を形成した。その結果、傾角が30°～60°の範囲にあるとき、〈100〉軸が基板と平行な面内におい\*

\*で強く配向する膜が得られた。X線極点図法により基板と平行な面内に配向する〈100〉軸の分布と、傾角との関係を調査した。その結果を表3に示す。この場合、30°～60° (45°-15°～45°+15°) の範囲において、単結晶性薄膜が得られた。

## 【0042】

## 【表3】

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	60	70	80
基板面に平行な面内における 〈100〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±12	±7	±7	±8	±12	±35	**

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈100〉軸の秩序ある配向は認められなかった

【0043】以上の実施例に示すとおり、ハステロイ基材上にYSZ単結晶性膜を形成することができる。この膜上に、本発明に従って、酸化物超電導体、特にイットリウム系酸化物超電導体をエピタキシャル成長させることができる。

## 【0044】実施例4

KrFエキシマレーザ (波長248nm) を用いたレーザアブレーション法により予めアモルファス状のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 層が形成されたハステロイテープの薄片上に、イットリウム系酸化物超電導薄膜を形成した。まず、図1(a)に示すように、基板とターゲットを互いに平行に配置した状態で、基板温度600℃、酸素ガス圧力200mTorrの条件下でイットリウム系酸化物超電導薄膜を形成したところ、〈103〉または〈013〉軸が基材面に対して垂直に最も強く配向することが確認された。レーザアブレーションに※40

※において、レーザにはKrFエキシマレーザ (波長248nm)、ターゲットにはY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> で表されるY系焼結体を用いた。次に、図1(b)に示すようにテープ薄片を45°の角度に傾けて、上記と同じ条件下でイットリウム系酸化物超電導膜を形成した。この膜の配向を調べたところ、〈103〉または〈013〉軸の配向は示さない一方、基材面とほぼ垂直な方向に〈001〉軸の配向を示す膜が得られた。基材面に平行な方向には、〈100〉または〈010〉軸が強く配向していることがX線極点図法による調査で明らかとなった。傾角と、基材面内の〈100〉軸の配向分布との関係は表4のようになり、傾角30°～70°の範囲で単結晶性の強いイットリウム系酸化物超電導膜が得られた。

## 【0045】

## 【表4】

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	60	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈100〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±20	±14	±8	±12	±18	±17	**	*

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈100〉軸の秩序ある配向は認められなかった

## 【0046】実施例5

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変

えて今度は酸化セリウム、酸化マグネシウムをそれぞれ堆積した。その結果、それぞれに対して (350℃～5

50℃、5mTorr～50mTorr)、(400℃～600℃、50mTorr～100mTorr)の条件で〈100〉軸が基板面に対して垂直に配向することが確認された。そこで、これらの条件を用いて基板を種々の角度傾けて酸化セリウム、酸化マグネシウムの薄膜をそれぞれ形成した。その結果、傾角が30°～70°の範囲にあるとき〈110〉軸が基板と平行な面内にお\*

(a) 酸化セリウムの場合

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈110〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±24	±11	±5	±8	±10	±11	**	*

\* : ランダムな配向  
\*\* : 〈110〉軸の秩序ある配向は認められない

(b) 酸化マグネシウムの場合

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈110〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±18	±9	±6	±7	±8	±12	**	*

\* : ランダムな配向  
\*\* : 〈110〉軸の秩序ある配向は認められない

【0049】実施例6  
実施例1の方法でテープ小片を55°傾けてYSZ薄膜を形成した。この上にレーザアブレーション法により基板とターゲットがほぼ平行である配置でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。このときの基板温度は750℃、酸素ガス圧力は300mTorrとした。YSZ薄膜は、実施例1のように面内〈100〉軸が±7°の半値幅で方位を揃えており、これに対し、この上に形成されたイットリウム系酸化物超電導体の薄膜は、c軸を基板面に対して垂直に配向させ、基板と平行な面内では、方位分布として±6°の半値幅でa軸を配向させていた。このことから、第2の膜であるイットリウム系超電導膜は、第1の膜に対してエピタキシャル成長したといえる。この膜の液体窒素中における臨界電流密度は3.2×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>であった。

【0050】実施例7  
実施例3の方法でテープ小片を45°に傾けてYSZ薄膜を形成した。この上に、レーザアブレーション法により基板とターゲットがほぼ平行である配置でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。形成条件は実施

\*いて強く配向する膜が得られた。  
【0047】X線極点図法により基板と平行な面内に配向する〈110〉軸の分布と傾角の関係を調査した。その結果を表5に示す。

【0048】  
【表5】

例6と同一とした。YSZ薄膜は、実施例3のように面内の〈100〉軸が±7°の半値幅で方位を揃えており、これに対し、この上に形成されたイットリウム系酸化物超電導体の薄膜は、c軸を基板面に対して垂直に配向させ、面内ではa軸の方位分布として±5°の半値幅で配向した膜となった。このことから実施例6と同様に、第1の膜と第2の膜とはエピタキシャル関係にあるといえる。この膜の液体窒素中における臨界電流密度は4.3×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>であった。

40 【0051】実施例8  
基板とターゲットの間にメッシュ電極を設ける以外は実施例1と同じ条件を用いた。メッシュ電極としてステンレスメッシュ(メッシュ30)をターゲットと基板の間に図5に示すように間隔10mmでターゲットに平行に配置した。ターゲットに近い方のメッシュ電極に+10V～+300V、-10V～-300Vの電圧を印加し、基板に近い方の電極を基板と同じ接地電位として、YSZの膜を形成した。その結果、この印加電圧の範囲内で、±4°の面内配向分布が、傾角55°の基板配置  
50 において得られた。



【0052】今度は、図6に示すように、メッシュ電極を1枚とし、これに同様の電圧を印加したところ、同じ印加電圧範囲内で、 $\pm 5^\circ$ の面内配向分布が傾角 $55^\circ$ の基板配置において得られた。いずれの場合も、メッシュ電極を設けた方がメッシュ電極のない実施例1に比べてYSZ薄膜の面内配向性が改善される結果となった。

#### 【0053】実施例9

基板とターゲットの間にメッシュ電極を設ける以外は実施例2と同様にして膜を形成した。実施例8と同じメッシュ電極および印加電圧を採用してYSZ薄膜を形成し、その面内配向性を評価した。その結果、傾角 $55^\circ$ の基板配置において、2枚のメッシュ電極を用いた場合 $\pm 7^\circ$ 、1枚のメッシュ電極を用いた場合 $\pm 7^\circ$ の分布に関する半値幅が得られた。実施例2に比べてYSZ薄膜の面内配向性は若干改善された。

#### 【0054】実施例10

基板とターゲットの間にメッシュ電極を設ける以外は実施例3と同じ条件で薄膜を形成した。実施例8と同じメッシュ電極および印加電圧を採用してYSZ薄膜を形成し、その面内配向性を評価した。その結果、傾角 $45^\circ$ の基板配置において、2枚のメッシュ電極を用いた場合 $\pm 5^\circ$ 、1枚のメッシュ電極を用いた場合 $\pm 6^\circ$ の分布に関する半値幅が得られ、実施例3に比べてYSZ薄膜の面内配向性が改善された。

#### 【0055】実施例11

メッシュ電極を用いる以外は実施例5と同じ条件を用いて、酸化セリウムおよび酸化マグネシウムをそれぞれ堆積した。実施例8と同じメッシュ電極および印加電圧を採用してそれぞれの膜を形成し、その面内配向性を評価した。その結果、傾角 $45^\circ$ の基板配置において表6に示すような結果が得られた。実施例5に比べて面内配向性はさらに良好になっていた。

#### 【0056】

##### 【表6】

##### (a) 酸化セリウムの場合

電極	面内配向半値幅
2枚	$\pm 4^\circ$
1枚	$\pm 4^\circ$

##### (b) 酸化マグネシウムの場合

電極	面内配向半値幅
2枚	$\pm 4^\circ$
1枚	$\pm 4^\circ$

#### 【0057】実施例12

実施例8の方法でテープ小片を $55^\circ$ 傾けてYSZ薄膜を形成した。この上に実施例6と同じ方法でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。得られた膜では、実施例6と同様にc軸が配向し、面内方位に関して $\pm 5^\circ$ の半値幅でa軸が配向していた。すなわちこれは実施例6よりもさらに単結晶性の強いエピタキシャル成長膜ということができる。この膜の液体窒素中における臨界電流密度は、 $5.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であり実施例6の場合よりさらに良い特性が得られた。

#### 【0058】実施例13

実施例10の方法でテープ小片を $45^\circ$ 傾けてYSZ薄膜を形成した。この上に実施例7と同じ方法でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。第1の膜としてのYSZ薄膜の面内配向性に関して $\pm 6^\circ$ の半値幅が得られ、第2の膜としてのイットリウム系酸化物超電導体の薄膜では、c軸が配向し、a軸の方位分布として $\pm 4^\circ$ の半値幅が得られた。得られた膜の液体窒素中における臨界電流密度は $6.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であり、実施例7の場合よりもさらに良好な特性が得られた。

#### 【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、レーザ蒸着に必要な最小限の装備を用いて、多結晶またはアモルファスの基材上に単結晶性薄膜を簡便なプロセスで形成することができる。基材として、長尺の金属テープを用いた場合、この上にテープの長手方向に沿ってイットリア安定化ジルコニア、酸化マグネシウム、または酸化セリウム等からなる単結晶性薄膜を形成することができる。この薄膜上に酸化物超電導体をヘテロエピタキシャル成長させれば、高い臨界電流密度を示す超電導体を形成させることができる。また、本発明を酸化物超電導膜自体の形成に利用して、単結晶性が高くかつ高い臨界電流密度を示す超電導体を形成することができる。超電導体をテープの長手方向に沿って形成すれば、超電導線材を得ることができる。本発明は、特に酸化物超電導線材の製造プロセスに有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う方法の一例を説明するための模式図である。

【図2】本発明に従う方法のもう一つの例を説明するための模式図である。

【図3】本発明に従う方法の他の例を説明するための模式図である。

【図4】本発明に従ってテープ基材上に単結晶性薄膜を形成するプロセスを示す模式図である。

【図5】本発明に従い、基板とターゲットの間に1対のメッシュ電極を挿入して電圧を印加しながらレーザアブレーションを行なうプロセスを示す模式図である。

【図6】本発明に従い、基板とターゲットの間に1枚の電極を挿入して電圧を印加しながらレーザアブレーション

19

ンを行なうプロセスを示す模式図である。

【図7】イオンビーム照射とレーザ蒸着を併用する従来の技術を示す模式図である。

【符号の説明】

11 基材

20

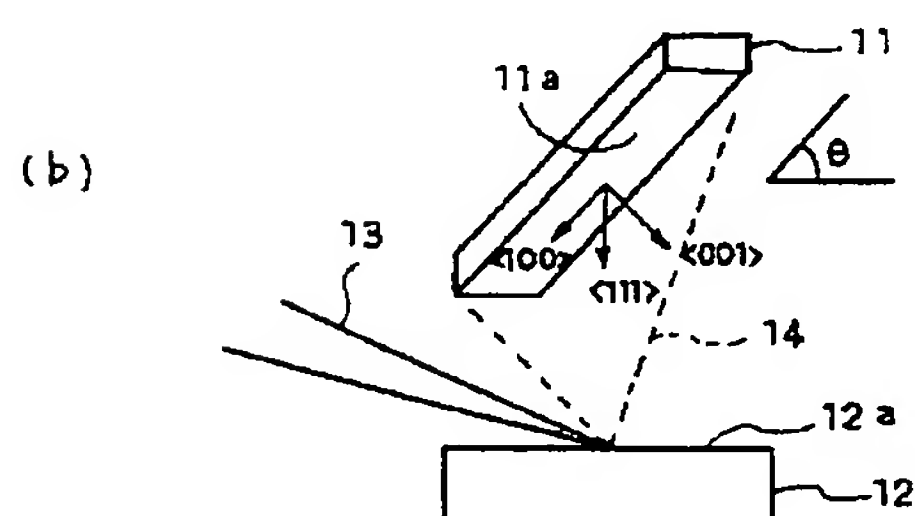
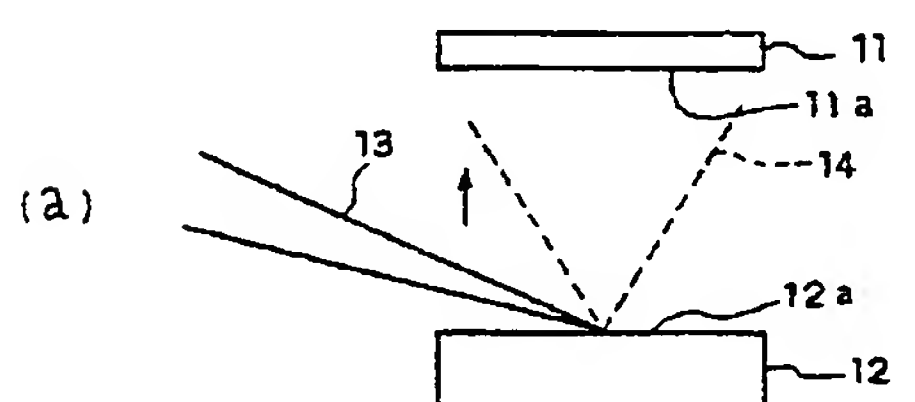
12、32、52、62 ターゲット

13、53、63 レーザ光

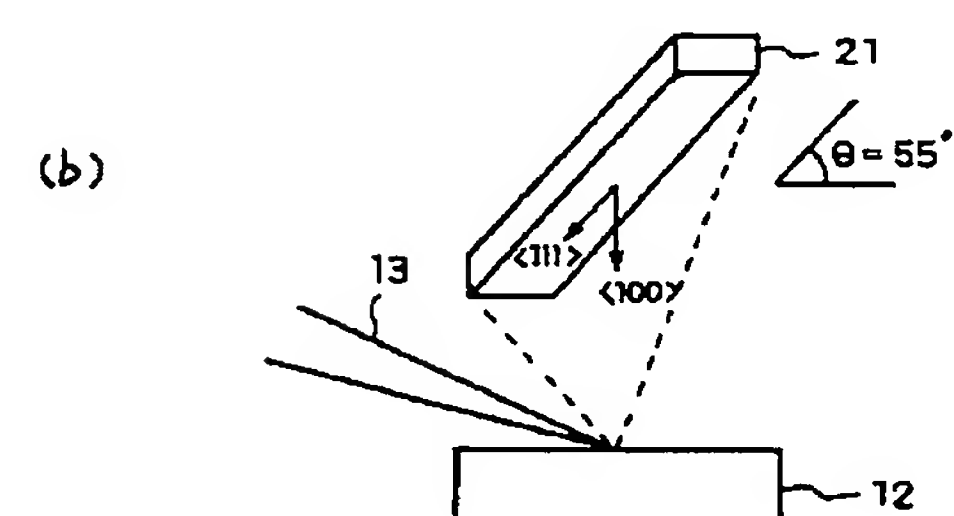
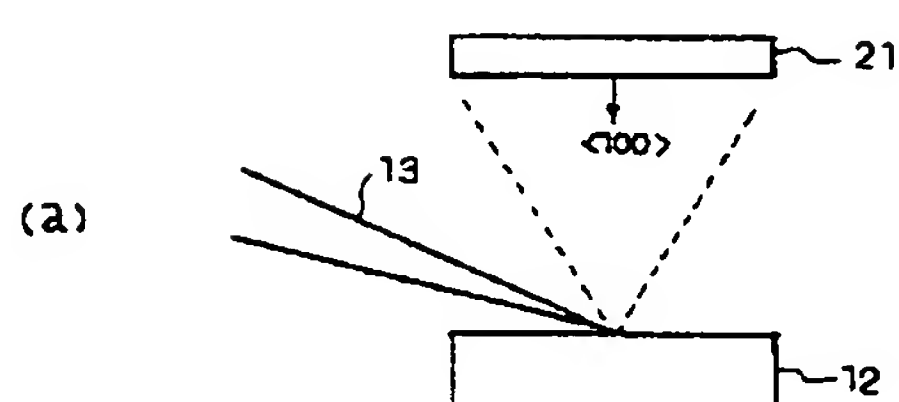
51、61 基板

54、64 プラズマ

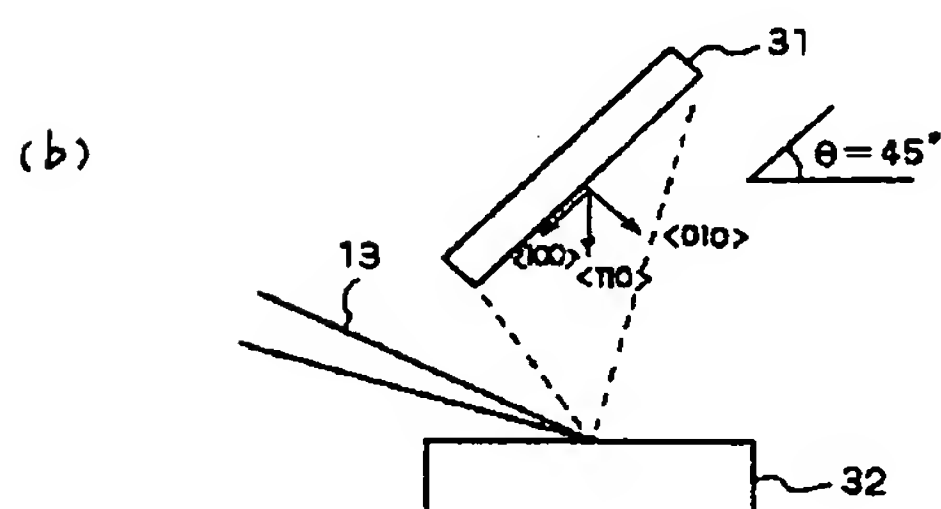
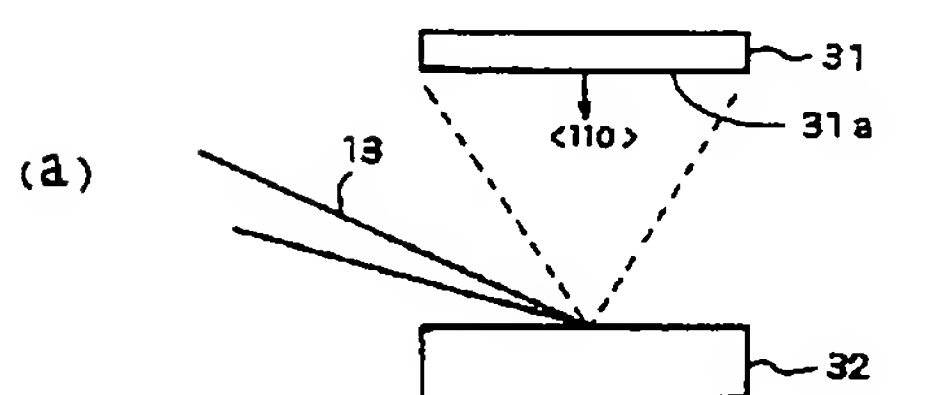
【図1】



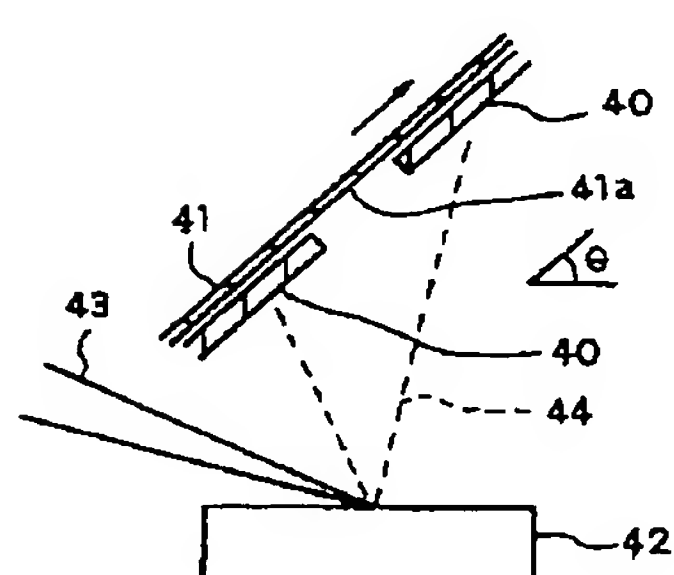
【図2】



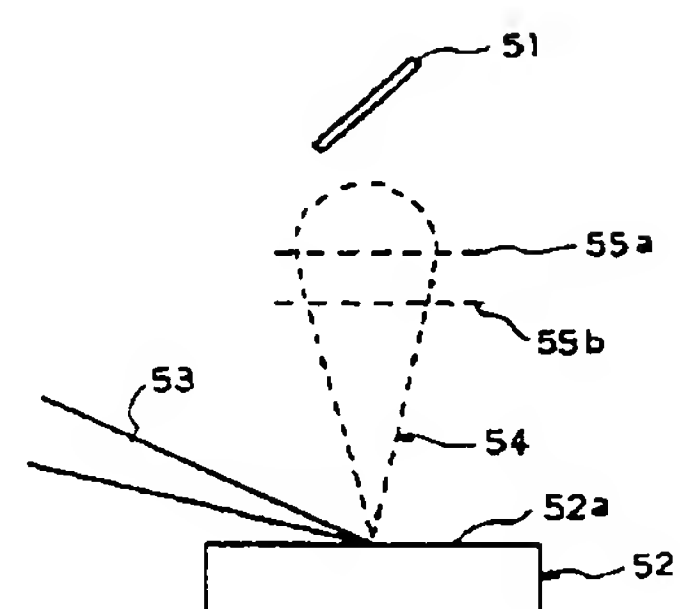
【図3】



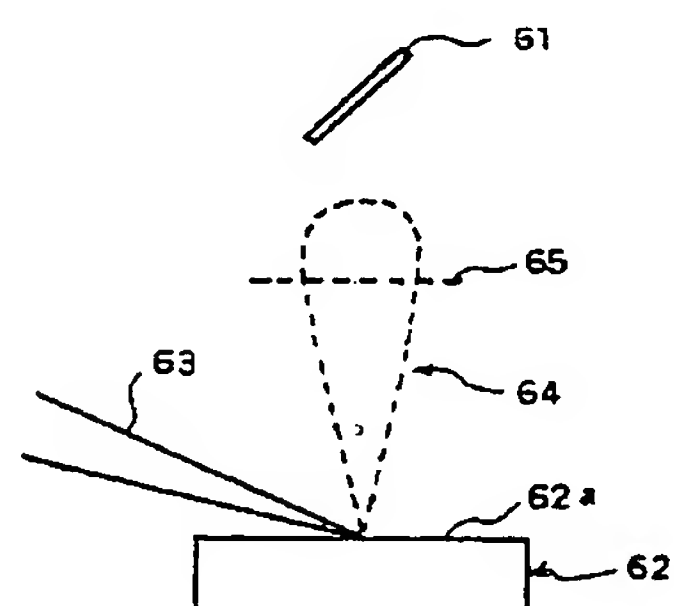
【図4】



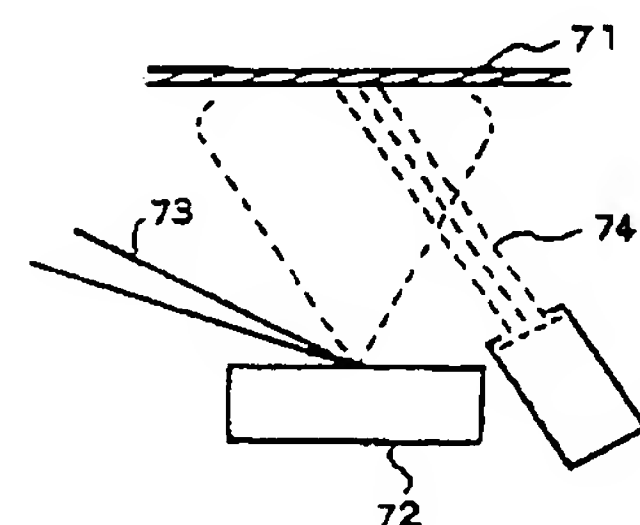
【図5】



【図6】



【図7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 5 月 2 3 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】単結晶性薄膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ターゲットにレーザ光を照射することにより、前記ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザアブレーション法に従い、前記レーザ光が照射されるターゲット面と前記基材面とがほぼ平行である配置において第 1 の特定の結晶方位が前記基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる成膜条件を準備する工程と、  
前記基材面を前記ターゲット面に対して所定の角度に傾ける工程と、  
前記傾けられた基材面上に、前記成膜条件下において膜を蒸着する工程とを備え、  
前記基材面は、多結晶またはアモルファスの材料からなり、かつ前記所定の角度に前記基材面を傾けることにより、蒸着する前記膜において前記ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に前記第 1 の特定の結晶方位が配向する傾向と、前記基材面に対してほぼ垂直な方向に第 2 の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、前記基材面上に単結晶性の膜を形成することを特徴とする、単結晶性薄膜の形成方法。

【請求項 2】 前記蒸着される膜において前記基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記所定の角度が、前記第 1 の結晶方位と前記第 2 の結晶方位とのなす角度  $\pm 20^\circ$  の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記基材が金属テープからなり、かつ前記蒸着する膜が、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウムおよび酸化マグネシウムからなる群から選択される化合物からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】 前記蒸着する膜が、イットリウム系酸化物超電導体からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 6】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 111 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $40^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 7】 前記第 1 の結晶方位がイットリウム系酸

化物超電導体の  $\langle 103 \rangle$  または  $\langle 013 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位としてイットリウム系酸化物超電導体の  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 8】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 100 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $45^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 111 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 9】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 110 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 010 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 10】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 100 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 110 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を蒸着することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 11】 ターゲットにレーザ光を照射することにより、前記ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザアブレーション法に従い、前記レーザ光が照射されるターゲット面と前記基材面とがほぼ平行である配置において第 1 の特定の結晶方位が前記基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる成膜条件を準備する工程と、  
前記基材面を前記ターゲット面に対して所定の角度に傾ける工程と、  
前記傾けられた基材面上に、前記成膜条件下において第 1 の膜を蒸着する工程と、

前記第 1 の膜上に、酸化物超電導体からなる第 2 の膜を堆積する工程とを備え、

前記基材面が多結晶またはアモルファスの材料からなり、

前記所定の角度に前記基材面を傾けることにより、蒸着する前記膜において前記ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に前記第 1 の特定の結晶方位が配向する傾向と、前記基材面に対してほぼ垂直な方向に第 2 の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、前記基材面上に単結晶性の第 1 の膜を形成し、かつ前記第 1 の膜の結晶構造に従って、前記第 2 の膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする、単結晶性薄膜の形成方法。

【請求項 12】 前記第 1 の膜において前記基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができることを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 前記第 1 の膜が、イットリア安定化ジ



ルコニア、酸化セリウムおよび酸化マグネシウムからなる群から選択される化合物からなることを特徴とする、請求項 11 または 12 記載の方法。

【請求項 14】 前記第 2 の膜が、イットリウム系酸化物超電導体からなることを特徴とする、請求項 11～13 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 111 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $40^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 001 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を前記第 1 の膜として蒸着することを特徴とする、請求項 11 または 12 記載の方法。

【請求項 16】 前記第 1 の結晶方位が  $\langle 110 \rangle$  であり、前記所定の角度として  $30^\circ \sim 70^\circ$  の範囲の角度を用いることにより、前記第 2 の結晶方位として  $\langle 010 \rangle$  が配向する傾向を利用して、前記基材面とほぼ平行な方向に  $\langle 100 \rangle$  が配向する立方晶形の膜を前記第 1 の膜として蒸着することを特徴とする、請求項 11 または 12 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多結晶またはアモルファスの材料上に、高い単結晶性を有する材料を堆積するための方法に関し、特に金属テープ等の材料上に、単結晶性の酸化物薄膜を形成するための方法に関する。本明細書において、「単結晶性」という用語は、特定の方位を有する結晶が優勢である状態を意味し、特定の方位のみからなる単結晶だけでなく、方位の異なる結晶が混在する状態において特定の方位を有する結晶が優勢である結晶性固体も意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】 従来、特定の材料からなる基板の上に、別種の材料からなる単結晶の薄膜を形成したい場合、形成すべき薄膜材料に近い格子定数を有する単結晶基板が一般に用いられる。そして、単結晶基板の上に、真空蒸着、CVD、レーザ蒸着等によって単結晶の薄膜が成長される。これはヘテロエピタキシャル成長法としてよく知られた技術である。

【0003】 酸化物超電導体の薄膜を形成するための技術分野でも、酸化物超電導体、特にイットリウム系セラミックス超電導体を単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長させる技術が知られている。この技術において、レーザ蒸着法が特に注目され、勢力的に研究されている。たとえば、レーザアブレーション法を用いて MgO 単結晶上に、良好な結晶配向性を示すイットリウム系酸化物超電導体をエピタキシャル成長させることができる。

【0004】 一方、所望の大きさ、形および長さを有する単結晶性薄膜を形成するには、入手しやすい多結晶の

基板を用いる必要がある。たとえば、単結晶性薄膜で長い電路を形成するため、長いテープ状の単結晶基板を準備することはほとんど不可能なためである。しかしながら、多結晶基板上に特定の結晶方位が強く配向する膜を形成することは困難である。

【0005】 近年、フレキシブルな長尺のテープ基材上に、酸化物超電導体を形成させて超電導線を製造する試みが行われてきている。線材のための基材には、金属が一般に用いられ、これは通常多結晶性である。このような基材上に、レーザ蒸着法や反応性蒸着法等によって酸化物薄膜を形成する場合、薄膜はランダムな方位を有する多結晶かアモルファスであることが多い。また、たとえ薄膜が自然配向を有する場合でも、薄膜の結晶は基材表面に垂直な方向に特定の結晶軸を配向させる一方、基材表面と平行な方向に軸を配向させることはほとんどない。また、MgO、SrTiO<sub>3</sub>、またはZrO<sub>2</sub>等の多結晶基板上に酸化物超電導体膜を形成する場合も、結晶面の配向が揃っていない膜が形成される。超電導電流は、結晶粒界によって阻止されるため、従来の技術により多結晶上に形成される薄膜は、十分な超電導特性を発揮することができない。

【0006】 このような課題を克服するため、最近、レーザ蒸着法とイオンビーム照射とを組合わせた方法が報告された（第 49 回 1993 年度春季低温工学・超電導学会 予稿集 p134 参照）。この方法では、図 5 に示すようなイオンビーム照射を伴うレーザ蒸着装置において、ハステロイ C 276 テープ 71 上にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中間層を形成している。この方法では、YSZ ターゲット 72 にレーザビーム 73 を照射して蒸着を行なっている間、所定の方向から Kr<sup>+</sup> のイオンビーム 74 を照射することによって、強制的に成長結晶に対して秩序を持たせようとしている。この文献は、同方法によって基板に平行な面内で結晶軸が秩序を持っている YSZ 層が形成されたことを報告している。

【0007】 しかしながら、この方法は、イオンビームガンを必要とするため、装置は複雑になり、蒸着のためのプロセスが煩雑になる。また、この方法に従って装置を長時間連続して安定に運転することは困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、多結晶またはアモルファスの基材面上に特定の結晶方位が強く配向する膜を蒸着できる新規な方法を提供することにある。

【0009】 本発明のさらなる目的は、より簡単な装置においてより簡便なプロセスにより、多結晶またはアモルファスの基材面上に特定の結晶方位が強く配向する薄膜を蒸着することにある。

【0010】 本発明のさらなる目的は、より簡単な装置においてより簡便なプロセスにより、多結晶またはアモ

ルファスの基材上に特定の結晶方位が強く配向する中間層および超電導層を堆積できる方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、ターゲットにレーザ光を照射することにより、ターゲットから飛散された物質を基材面上に蒸着するレーザアブレーション法に従って薄膜を形成する。基材面は、多結晶またはアモルファスの材料からなる。本発明では、薄膜形成のために、特定の成膜条件を用意する。この特定の成膜条件とは、レーザ光が照射されるターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、第1の特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができるものである。本発明は、この特定の成膜条件下において、ターゲット面に対して所定の角度に傾けられた基材面上に、膜を蒸着する。所定の角度に基材面を傾けることにより、蒸着する膜においてターゲット面に対してほぼ垂直な方向に上記第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面に対してほぼ垂直な方向に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、基材面上に単結晶性の膜を形成する。これらの傾向によれば、基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができる。

【0012】本発明者は、上述した特定の成膜条件を用いれば、基材面をターゲット面に対して所定の角度で傾けるだけで、基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶軸を配向させることが可能であることを見出した。この特定の成膜条件は、レーザアブレーションに用いられるガス種、ガス圧および基板温度を含む。また、蒸着すべき膜の材質、蒸着すべき膜の結晶軸、蒸着すべき基板の材質等によって、この成膜条件は異なってくる。たとえば、あるガス種、ガス圧、基板温度を用いてある材料の膜を形成できたとしても、別の材料の膜を形成させる場合、別のガス種、ガス圧または基板温度が必要となってくる。また、あるガス種、ガス圧、基板温度を用いて、特定の結晶方位が配向するある材料の膜を蒸着させたとしても、同一の材料で別の結晶方位を配向させるためには、異なるガス圧または基板温度が必要となる。しかしながら、共通していえることは、レーザアブレーション法において、ターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる条件を用いれば、基材面をターゲット面に対して所定の角度傾けるだけで、上述した第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面にほぼ垂直に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、単結晶性の膜を形成できることである。そして、基材面と平行な面内にも、特定の結晶軸を配向させることができる。基材面の傾角は、たとえば、第1の結晶方位と第2の結晶方位とのなす角度 $\pm 20^\circ$ の範囲とすることができる。

【0013】また、本発明は、多結晶またはアモルファスの基材面上に、中間層および酸化物超電導層をレーザアブレーション法を用いて形成する方法を提供する。この方法においても、レーザ光が照射されるターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、第1の特定の結晶方位が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる特定の条件を準備する。そして、基材面をターゲット面に対して所定の角度に傾け、傾けられた基材面上にこの特定の条件下において第1の膜を蒸着する。ついで、第1の膜上に、酸化物超電導体からなる第2の膜を堆積する。上述したように、所定の角度に基材面を傾けることにより、ターゲット面に対してほぼ垂直な方向に第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材面に対してほぼ垂直な方向に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、基材面上に単結晶性の第1の膜を形成する。また、これらの傾向により、第1の膜において、基材面とほぼ平行な方向にも特定の結晶方位を配向させることができる。この第1の膜の結晶構造に従って、第2の膜はエピタキシャル成長される。このプロセスは、酸化物超電導線材や酸化物超電導素子の製造に適用することができる。

【0014】また、基材と酸化物超電導体が反応しない条件または反応防止層を形成した基材を用いれば、本発明をイットリウム系酸化物超電導膜自体の形成に適用することができる。この場合、たとえば、多結晶基材面にアモルファス状のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を反応防止層として形成したものを基材として用いる。そして、基材面がターゲット面とほぼ平行な配置において、第1の特定の結晶方位として〈103〉または〈013〉が基材面にほぼ垂直に配向するイットリウム系酸化物超電導膜を形成できる条件を準備する。次いで、基材面を所定の角度に傾けて前記条件によりイットリウム系酸化物超電導体を形成すると、第2の特定の結晶方位として〈001〉軸が基材面に垂直に配向するようになり、この傾向に従って〈100〉または〈010〉が基材面とほぼ平行に配向するようになる。

#### 【0015】

【作用】図1(a)は、最も一般的に用いられるレーザアブレーション法を示している。この場合、基板11は、ターゲット12と平行に配置される。ターゲット12にレーザ光13を照射することにより、レーザ光13の入射角度にかかわらず、ターゲット面12aにほぼ垂直な方向に図に示すようなプラズマ14（ブルームと呼ばれる）が発生する。したがって、プラズマ中の粒子は、基板にほぼ垂直に入射し蒸着される。

【0016】この配置において、一般に、基板の温度、用いられる雰囲気ガスの種類およびガス圧、ならびに成膜速度等により、基板に対して垂直な方向に配向する結晶軸は異なってくる。しかし、ある特定の条件を選択すると、ある結晶軸が基板に対して垂直に配向するようになり、



なる。一方、基板面と平行な方向には、すべての条件が等方的であるので、基板面内の方向に関して蒸着される結晶の方位はランダムである。

【0017】そこで、図1(a)の配置において、立方晶酸化物の結晶軸が、基板面11aに垂直に配向するような基板温度、ガス圧力等の条件を決定する。次に、この条件下で、図1(b)に示すように基板11を傾斜させてレーザ蒸着を行なう。このとき、たとえば、傾斜角 $\theta$ が $55^\circ$ であれば、 $\langle 001 \rangle$ 軸が基板面11aに垂直に配向しようとする。また、この条件下では、粒子の飛んで来る方向、すなわちターゲット面12aにほぼ垂直な方向に、 $\langle 111 \rangle$ 軸が配向しようとする。これらの傾向に従って、基板面と平行な面内に、 $\langle 100 \rangle$ 軸が秩序を持って強く配向するようになる。その結果、単結晶性膜が得られる。傾角 $55^\circ$ は、 $\langle 111 \rangle$ 方位と $\langle 100 \rangle$ 方位または $\langle 001 \rangle$ 方位とがなす角度にほぼ等しい。

【0018】同様の作用は、別の結晶軸が基板面に垂直に配向する条件を用いても成立する。たとえば、図2

(a)に示すように、基板とターゲットが平行な配置において $\langle 100 \rangle$ 軸が基板21に垂直に配向する成膜条件を用いた場合、図2(b)に示すように $55^\circ$ の角度で傾けられた基板21上には、基板面とほぼ平行な面内に $\langle 111 \rangle$ 軸が強く配向する膜が蒸着される。このケースでは、上述のケースと軸の関係が逆転している。

【0019】さらに、図3(a)に示すように、基板31とターゲット32が平行な配置において $\langle 110 \rangle$ 軸が基板面31aに垂直に配向する成膜条件を用いることができる。図3(b)に示すように、角度 $45^\circ$ で傾けられた基板31上にこの成膜条件でレーザ蒸着を行なうとき、 $\langle 110 \rangle$ 軸が強く配向しようとする傾向、ならびに $\langle 010 \rangle$ 軸が基板に垂直に配向しようとする傾向によって、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面とほぼ平行な面内に秩序を持って配向するようになる。傾角 $45^\circ$ は、 $\langle 100 \rangle$ 軸または $\langle 010 \rangle$ 軸と $\langle 110 \rangle$ 軸とのなす角度である。

【0020】以上示してきたように、2つの結晶方位の関係に従って定まる角度に基板を傾ければ、特に基板面と平行な方向に、特定の結晶軸を配向させることができる。この配向を促すのは、プルームの粒子が飛来する方向に特定の結晶軸が配向しようとする傾向と、基材面に垂直な方向に特定の結晶軸が自発的に配向しようとする傾向とであると考えられる。特定の結晶形の膜を蒸着したい場合、特定の結晶形における1つの結晶軸が、プルーム粒子の飛来する方向(ターゲット面に垂直な方向)に配向するような成膜条件を用い、かつ特定の結晶形におけるもう1つの結晶軸と前出の結晶軸との角度で基板をターゲット面に対して傾けることが望ましい。

【0021】基板の傾角は、上述したように2つの結晶方位のなす角度が望ましい。しかしながら、この角度が

ら多少ずれた角度を用いても、単結晶性の膜を形成することができる。たとえば、 $\langle 111 \rangle$ 軸を配向させることができる成膜条件を用いるとき、 $40 \sim 70^\circ$ の範囲の角度で傾けられた基板面上に、 $\langle 100 \rangle$ 軸が配向する立方晶形の膜をレーザ蒸着させることができる。また、 $\langle 100 \rangle$ 軸を配向させることができる成膜条件を用いるとき、 $45^\circ \sim 70^\circ$ の範囲の角度で傾けられた基板面上に、 $\langle 111 \rangle$ 軸が配向する立方晶形の膜を蒸着させることができる。 $\langle 110 \rangle$ 軸を配向させることができる成膜条件を用いる場合、 $30^\circ \sim 70^\circ$ の範囲の角度で基板面を傾けることにより、 $\langle 100 \rangle$ 軸が配向する立方晶形の膜を得ることができる。一方、 $\langle 100 \rangle$ 軸を配向させる成膜条件を用いて、 $\langle 110 \rangle$ 軸が配向する立方晶形の膜を形成することもできる。このとき、基板の傾角は $30^\circ \sim 70^\circ$ の範囲とすることができる。

【0022】本発明において、薄膜は、種々の材質、サイズおよび形状を有する基材上に形成することができる。基材は、単一の方法からなるものであってもよいし、複合材料からなるものであってもよい。特定の材料の表面にコーティングを施した基材を用いてもよい。

【0023】基材として、金属テープが好ましく用いられる。好ましい金属として、ハステロイ、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。長尺の金属テープ上に、薄膜を形成したい場合、基材をその長手方向に移動させながらレーザ蒸着を行なうことができる。たとえば、図4に示すように、テープ41の部分をマスク40で覆いながら、テープ41を移動させてテープの部分をブルーム44に連続的にさらしていくことができる。このとき、テープ面41aは、ターゲット42の面に対して所定の角度 $\theta$ で傾けられている。レーザ光43をターゲット42に照射することにより発生する粒子は、移動されるテープ41上に蒸着されていく。このとき、第1のボビンからテープを巻出し、第2のボビンでそれを巻取る間に、レーザ蒸着を行なうこともできる。

【0024】レーザアブレーションのため、エキシマレーザが好ましく用いられる。エキシマレーザとして、KrFエキシマレーザ(波長 $248\text{ nm}$ )およびArFエキシマレーザ(波長 $193\text{ nm}$ )が好ましく用いられる。薄膜の材料であるターゲットには、種々の材料が用いられる。立方晶形を呈することができる酸化物、特に金属酸化物は、本発明においてターゲットとして好ましく用いられる。

【0025】最終的に酸化物超電導体膜を基材上に形成させたい場合、基材の元素と酸化物超電導体とが反応しないよう、超電導体に対して不活性な膜を基材上にコーティングすることが望ましい。このような膜は、たとえば、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、または酸化マグネシウム等から形成することができる。これらの材料からなる膜も、本発明に従って形成できる。こ



の場合、ターゲットをこれらの材料のいずれかで構成する。これらの材料について単結晶性膜が形成されれば、その上に酸化物超電導体膜をエピタキシャル成長させることができる。

【0026】一方、基材と酸化物超電導体とが反応しないような条件または反応防止層を形成した基材を用いれば、基材上に酸化物超電導体を直接蒸着することもできる。酸化物超電導体として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 等のイットリウム系酸化物超電導体が好ましい。イットリウム系超電導体を本発明に従って蒸着する場合、ターゲット面と基材面とがほぼ平行である配置において、 $\langle 103 \rangle$ または $\langle 013 \rangle$ 軸が基材面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる条件を用いることができる。この条件下において、基材面はターゲット面に対して $30 \sim 70^\circ$ 、好ましくは $40 \sim 50^\circ$ 、より好ましくは $45^\circ$ に傾けることができる。基材をこの範囲の角度に傾けることにより、基材面にほぼ平行な面内に、 $\langle 100 \rangle$ 軸が強く配向し、かつ基材面に垂直に $\langle 001 \rangle$ 軸が強く配向する超電導体膜を形成することができる。

【0027】なお、この明細書において、ミラー指数の表示は慣例に従っている。ある特定の結晶方位は、 $[hkl]$ で表される。結晶の対称性によっては $[hkl]$ で表される方位と結晶学的に等価な方位がいくつも存在するが、それらを総括して $\langle hkl \rangle$ で表わす。特定の結晶面は $(hkl)$ で表され、それと結晶学的に等価な方位は $\{hkl\}$ によって総括的に表される。

【0028】

【実施例】

実施例1

KrFエキシマレーザ（波長248nm）を用いたレーザアブレーション法により、鏡面研磨されたハステロイテープの薄片上に、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）薄膜を形成した。

【0029】まず、図1（a）に示すように、基板とターゲットを平行に配置した状態で、基板温度および雰囲気ガスとしての酸素のガス圧力を、それぞれ常温～80\*

\*0℃、1～200mTorrの範囲で変えてYSZ膜を堆積した。このとき、レーザのエネルギー密度は $1.5 \sim 3.3 \text{ J/cm}^2$ 、レーザの繰返し周波数は1Hz～100Hzに設定された。得られたYSZ膜をX線回折法により調査した結果、700℃の基板温度と100mTorrの酸素ガス圧力を組合わせた条件下で、YSZが $\langle 111 \rangle$ 軸を基板面に対して最も強く配向させることが確認された。また、基板温度として400～800℃、酸素ガス圧力として20～150mTorrの範囲の条件を採用することにより十分強い $\langle 111 \rangle$ 配向が得られた。

【0030】そこで、図1（b）に示すように、テープ小片を $55^\circ$ の角度で傾けて、700℃の温度および100mTorrの条件下で、同様にYSZ薄膜を形成した。得られた膜をX線回折法により評価したところ、

$\langle 111 \rangle$ 軸の配向を示すピークは観測されず、 $\langle 100 \rangle$ 軸の配向を強く示すピークが観測された。この結果、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面と平行な面において強く配向していることが明らかになった。同じ成膜条件下で、テープ小片の傾角を変えて膜を堆積したところ、X線回折において $\langle 100 \rangle$ 軸の配向を示すピークは、 $55^\circ \pm 15^\circ$ すなわち $40 \sim 70^\circ$ の傾角の範囲で観測された。 $55^\circ$ は、 $\langle 111 \rangle$ 軸と $\langle 100 \rangle$ 軸のなす角度にほぼ等しい。

【0031】種々の角度で傾けられた基板上に形成されたYSZ膜を、X線極点図法によりそれぞれ調査した。その結果、基板に平行な面内での $\langle 100 \rangle$ 軸の配向の分布（半値幅）は、表1に示すとおりとなった。傾角 $40 \sim 70^\circ$ の範囲において、基板面と平行な面内で $\langle 100 \rangle$ 軸が秩序を持っていることがわかる。この範囲内で、単結晶性のYSZ膜が得られることが明らかとなった。

【0032】

【表1】

傾角（°）	0	20	30	40	55	70	80
基板面に平行な面内における $\langle 100 \rangle$ 軸の配向分布の半値幅（°）	*	**	$\pm 30$	$\pm 12$	$\pm 7$	$\pm 15$	**

\* : ランダムな配向

\*\* :  $\langle 100 \rangle$ 軸の秩序ある配向は認められなかった

【0033】実施例2

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変えてYSZ膜を堆積した結果、常温と2mTorrの組合わせを用いることによって、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に対して垂直に強く配向することが確認された。この条件で形成された膜をX線極点図法により評価した結果、基板と平行な面内では、結晶方位がランダムであることが

明らかとなった。

【0034】テープ小片を種々の角度で傾けて、常温および2mTorrの条件下でYSZ薄膜を形成した。得られた膜を、実施例1と同様にX線回折により分析した結果、傾角として $45^\circ \sim 70^\circ$ の範囲の角度を用いた場合、 $\langle 111 \rangle$ の強い配向を示すピークが観測された。これは、 $55^\circ - 10^\circ \sim 55^\circ + 15^\circ$ の範囲で

ある。55°は、〈100〉軸と〈111〉軸のなす角度にほぼ等しい。

【0035】得られた膜を実施例1と同様にしてX線極点図法により調査した。その結果を表2に示す。表に示されるとおり、傾角45°～70°の範囲において、基板面と平行な面内で〈111〉軸がよくそろっていること\*

\*がわかる。常温および2mTorrの条件下、傾角45°～70°の範囲内において、単結晶性のYSZ薄膜が得られることが明らかになった。

【0036】

【表2】

傾角(°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈111〉軸の配向分布の 半値幅(°)	*	**	±30	±29	±12	±8	±8	±9	±12	±32

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈111〉軸の秩序ある配向は認められなかった

【0037】実施例3

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変えてYSZ膜を堆積した結果、80℃の基板温度および20mTorrの酸素ガス圧力を用いれば、〈110〉軸が基板面に対して垂直に配向することが確認された。そこで、この条件下、基板を種々の角度で傾けてYSZ薄膜を形成した。その結果、傾角が30°～60°の範囲にあるとき、〈100〉軸が基板と平行な面内におい※

※で強く配向する膜が得られた。X線極点図法により基板と平行な面内に配向する〈100〉軸の分布と、傾角との関係を調査した。その結果を表3に示す。この場合、30°～60°(45°-15°～45°+15°)の範囲において、単結晶性薄膜が得られた。

【0038】

【表3】

傾角(°)	0	20	30	40	45	55	60	70	80
基板面に平行な面内における 〈100〉軸の配向分布の 半値幅(°)	*	**	±12	±7	±7	±8	±12	±35	**

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈100〉軸の秩序ある配向は認められなかった

【0039】以上の実施例に示すとおり、ハステロイ基材上にYSZ単結晶性膜を形成することができる。この膜上に、本発明に従って、酸化物超電導体、特にイットリウム系酸化物超電導体をエピタキシャル成長させることができる。

【0040】実施例4

KrFエキシマレーザ(波長248nm)を用いたレーザアブレーション法により予めアモルファス状のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)層が形成されたハステロイテープの薄片上に、イットリウム系酸化物超電導薄膜を形成した。まず、図1(a)に示すように、基板とターゲットを互いに平行に配置した状態で、基板温度600℃、酸素ガス圧力200mTorrの条件下でイットリウム系酸化物超電導薄膜を形成したところ、〈103〉または〈013〉軸が基材面に対して垂直に最も強く配向することが確認された。レーザアブレーションに

において、レーザにはKrFエキシマレーザ(波長248nm)、ターゲットにはY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>で表されるY系焼結体を用いた。次に、図1(b)に示すようにテープ薄片を45°の角度に傾けて、上記と同じ条件下でイットリウム系酸化物超電導膜を形成した。この膜の配向を調べたところ、〈103〉または〈013〉軸の配向は示さない一方、基材面とほぼ垂直な方向に〈001〉軸の配向を示す膜が得られた。基材面に平行な方向には、〈100〉または〈010〉軸が強く配向していることがX線極点図法による調査で明らかとなった。傾角と、基材面内の〈100〉軸の配向分布との関係は表4のようになり、傾角30°～70°の範囲で単結晶性の強いイットリウム系酸化物超電導膜が得られた。

【0041】

【表4】

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	60	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈100〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±20	±14	±8	±12	±18	±17	**	*

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈100〉軸の秩序ある配向は認められなかった

#### 【0042】実施例5

実施例1と同様にして基板温度および酸素ガス圧力を変えて今度は酸化セリウム、酸化マグネシウムをそれぞれ堆積した。その結果、それぞれに対して (350℃～550℃、5mTorr～50mTorr)、(400℃～600℃、50mTorr～100mTorr) の条件で〈100〉軸が基板面に対して垂直に配向することが確認された。そこで、これらの条件を用いて基板を種々の角度傾けて酸化セリウム、酸化マグネシウムの薄膜\*

##### (a) 酸化セリウムの場合

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈110〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±24	±11	±5	±8	±10	±11	**	*

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈110〉軸の秩序ある配向は認められない

##### (b) 酸化マグネシウムの場合

傾角 (°)	0	20	30	40	45	55	65	70	75	80
基板面に平行な面内における 〈110〉軸の配向分布の 半値幅 (°)	*	**	±18	±9	±6	±7	±8	±12	**	*

\* : ランダムな配向

\*\* : 〈110〉軸の秩序ある配向は認められない

#### 【0045】実施例6

実施例1の方法でテープ小片を55°傾けてYSZ薄膜を形成した。この上にレーザアブレーション法により基板とターゲットがほぼ平行である配置でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。このときの基板温度は750℃、酸素ガス圧力は300mTorrとした。YSZ薄膜は、実施例1のように面内〈100〉軸が±7°の半値幅で方位を揃えており、これに対し、この上に形成されたイットリウム系酸化物超電導体の薄膜は、c軸を基板面に対して垂直に配向させ、基板と平行な面

\*をそれぞれ形成した。その結果、傾角が30°～70°の範囲にあるとき〈110〉軸が基板と平行な面内において強く配向する膜が得られた。

【0043】X線極点図法により基板と平行な面内に配向する〈110〉軸の分布と傾角の関係を調査した。その結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

内では、方位分布として±6°の半値幅でa軸を配向させていた。このことから、第2の膜であるイットリウム系超電導膜は、第1の膜に対してエピタキシャル成長したということができる。この膜の液体窒素中における臨界電流密度は $3.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。

#### 【0046】実施例7

実施例3の方法でテープ小片を45°に傾けてYSZ薄膜を形成した。この上に、レーザアブレーション法により基板とターゲットがほぼ平行である配置でイットリウム系酸化物超電導体の薄膜を形成した。形成条件は実施



例6と同一とした。YSZ薄膜は、実施例3のように面内の $\langle 100 \rangle$ 軸が $\pm 7^\circ$ の半値幅で方位を揃えており、これに対し、この上に形成されたイットリウム系酸化物超電導体の薄膜は、c軸を基板面に対して垂直に配向させ、面内ではa軸の方位分布として $\pm 5^\circ$ の半値幅で配向した膜となった。このことから実施例6と同様に、第1の膜と第2の膜とはエピタキシャル関係にあるといえる。この膜の液体窒素中における臨界電流密度は $4.3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。

#### 【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、レーザ蒸着に必要な最小限の装置を用いて、多結晶またはアモルファスの基材上に単結晶性薄膜を簡便なプロセスで形成することができる。基材として、長尺の金属テープを用いた場合、この上にテープの長手方向に沿ってイットリア安定化ジルコニア、酸化マグネシウム、または酸化セリウム等からなる単結晶性薄膜を形成することができる。この薄膜上に酸化物超電導体をヘテロエピタキシャル成長させれば、高い臨界電流密度を示す超電導体を形成させることができる。また、本発明を酸化物超電導膜自体の形成に利用して、単結晶性が高くかつ高い臨界電流密度を示す超電導体を形成することができる。超電導体をテープの長手方向に沿って形成すれば、超電導線材

を得ることができる。本発明は、特に酸化物超電導線材の製造プロセスに有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う方法の一例を説明するための模式図である。

【図2】本発明に従う方法のもう一つの例を説明するための模式図である。

【図3】本発明に従う方法の他の例を説明するための模式図である。

【図4】本発明に従ってテープ基材上に単結晶性薄膜を形成するプロセスを示す模式図である。

【図5】イオンビーム照射とレーザ蒸着を併用する従来の技術を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

- 11 基材
- 12、32 ターゲット
- 13 レーザ光

#### 【手続補正2】

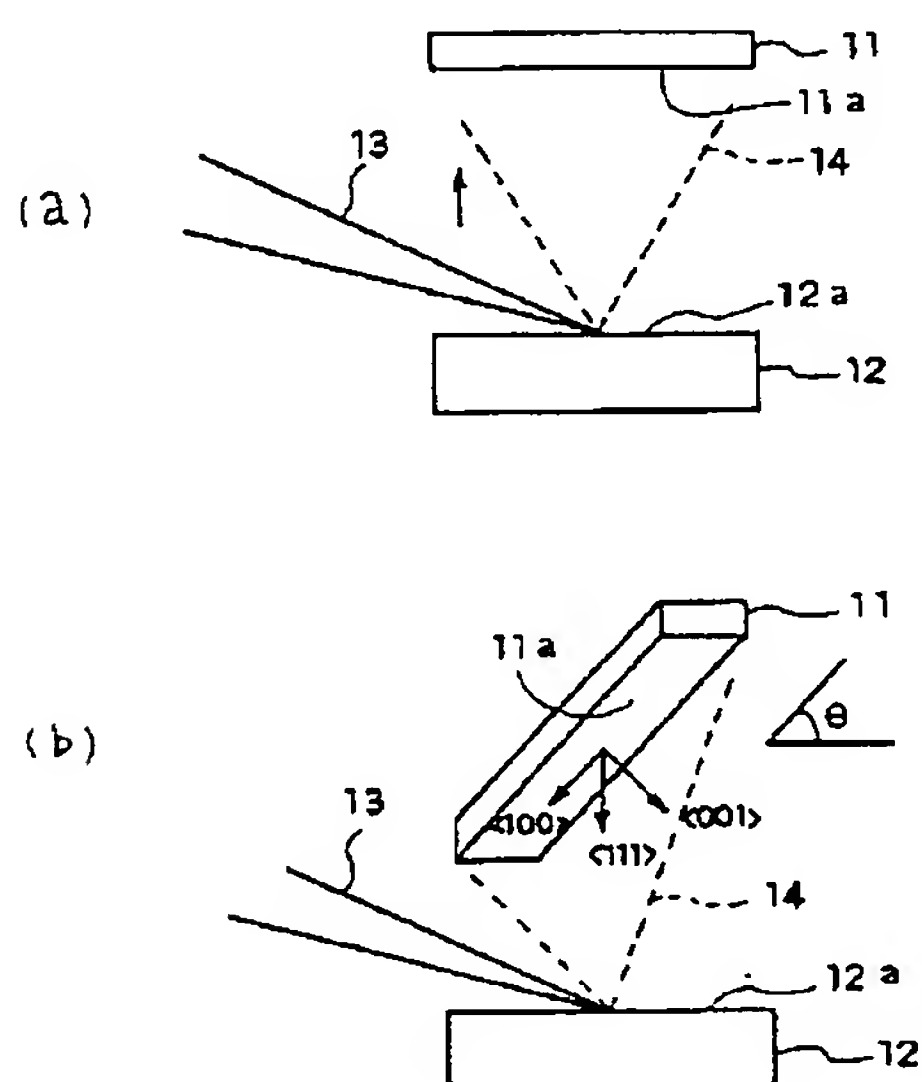
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

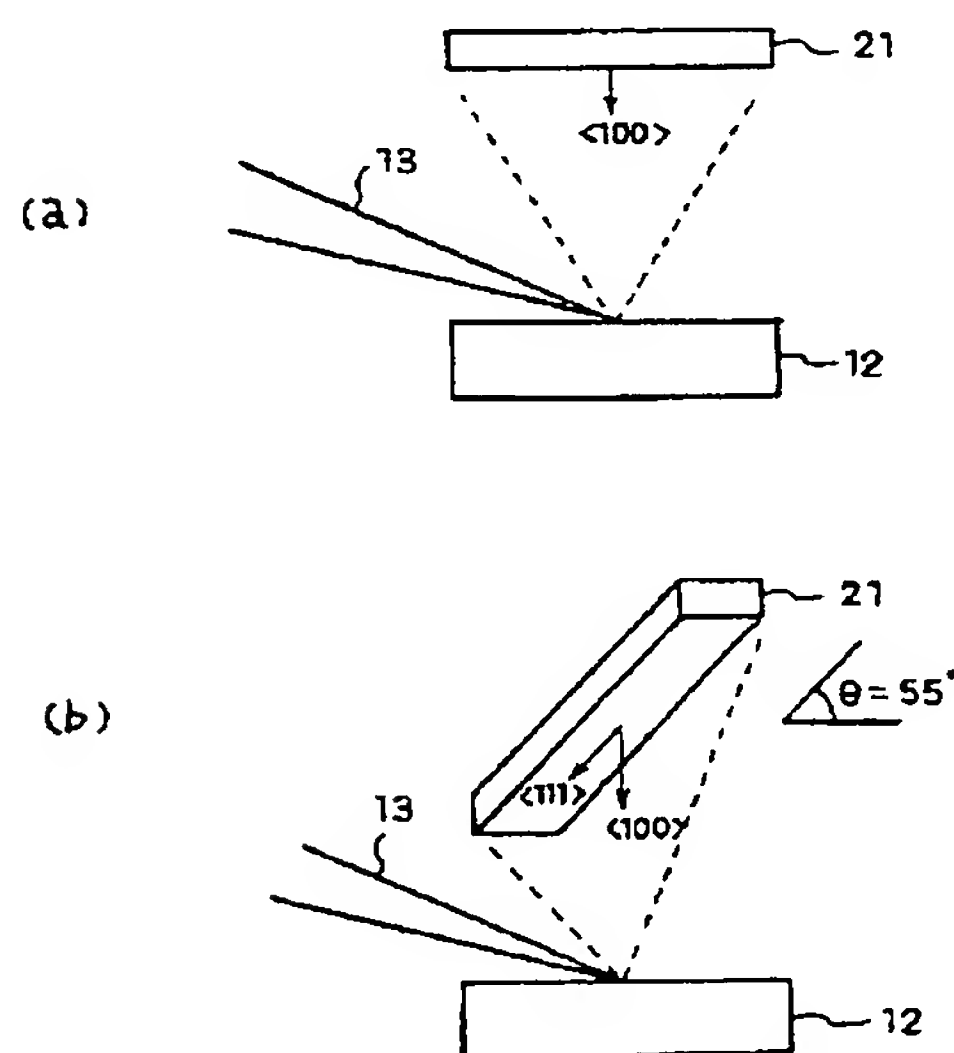
【補正方法】変更

【補正内容】

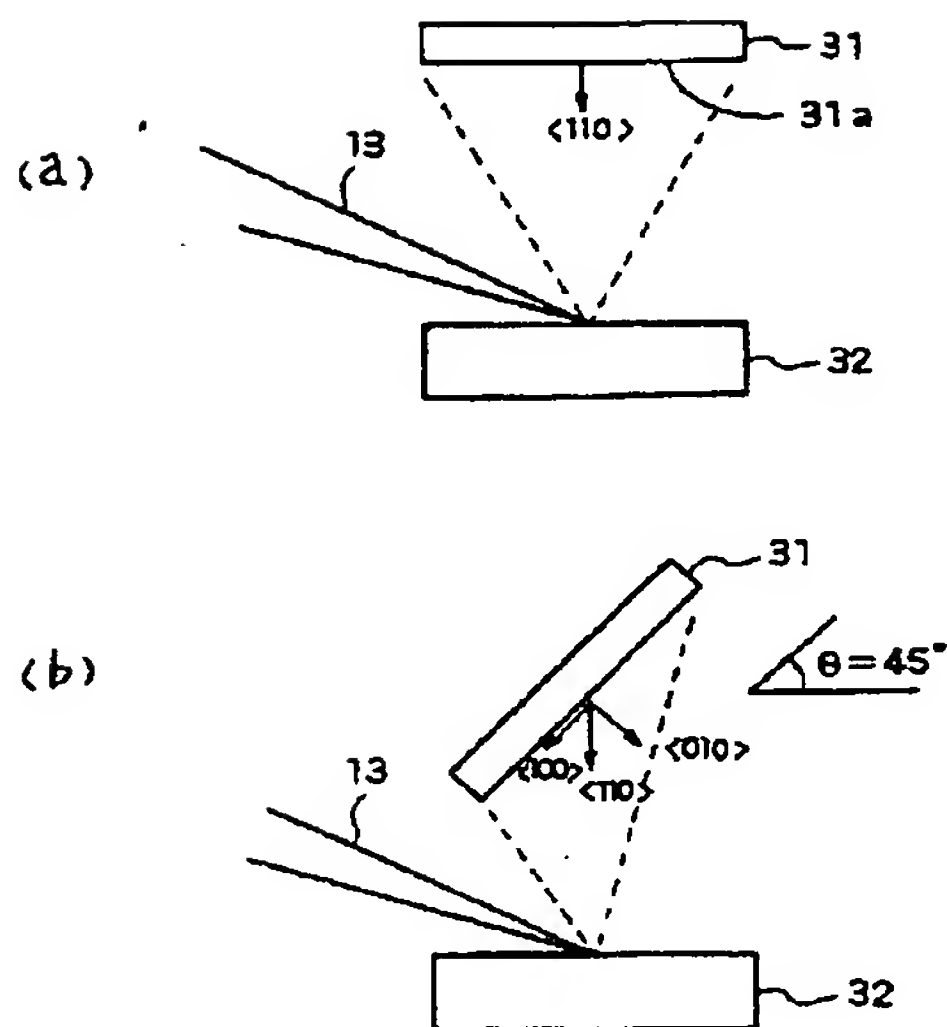
【図1】



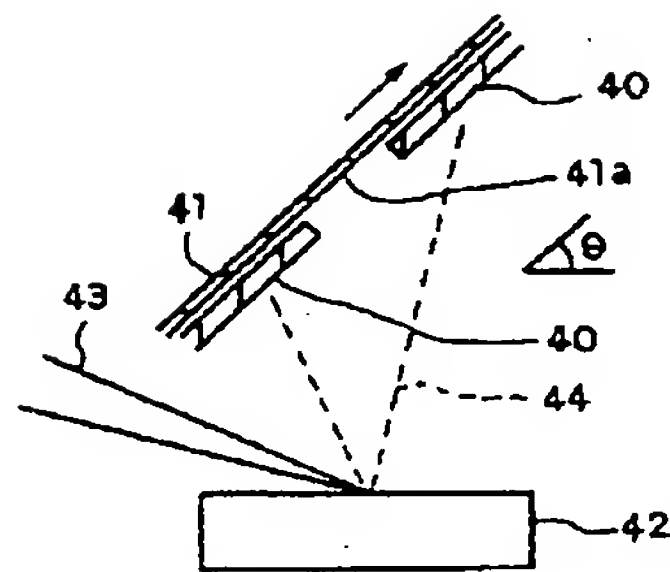
【図2】



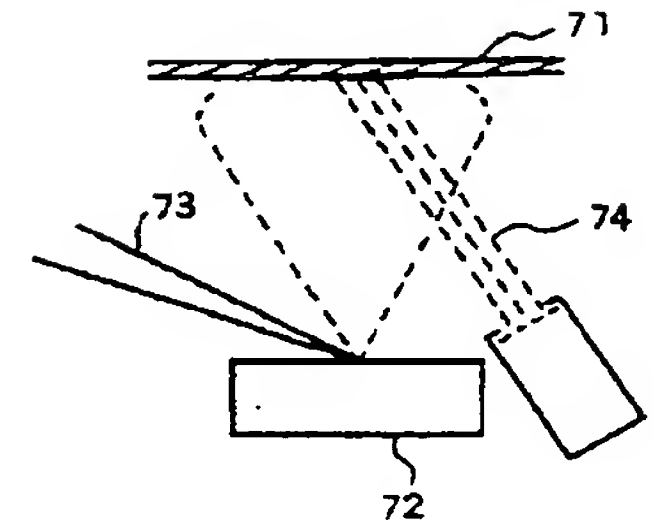
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/203

39/24

識別記号

Z A A B

庁内整理番号

8719-4M

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 林 憲器

大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 奥田 繁

大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 原 築志

東京都調布市西つつじヶ丘二丁目 4 番 1 号

東京電力株式会社技術研究所内

(72) 発明者 石井 英雄

東京都調布市西つつじヶ丘二丁目 4 番 1 号

東京電力株式会社技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**